(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

® Offenlegungsschrift





DEUTSCHES PATENTAMT Aktenzeichen:

P 35 31 756.6

Anmeldetag:

3. 9.85

13. 3.86 Offenlegungstag:

(51) Int. Cl. 4:

C11D 1/86

C 11 D 1/62 C 11 D 3/37 C 11 D 3/28 D 06 M 13/34 D 06 M 13/46

(30) Unionspriorität: (32) 04.09.84 US 647 079

(71) Anmelder:

Colgate-Palmolive Co., New York, N.Y., US

(74) Vertreter:

Frhr. von Uexküll, J., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Graf zu Stolberg-Wernigerode, U., Dipl -Chem. Dr.rer.nat.; Suchantke, J., Dipl.-Ing.; Huber, A., Dipl.-Ing.; von Kameke, A., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 2000

② Erfinder:

Somers, Andreas Jan, Tongeren, BE; Bonnechere, Genevieve, Awans, BE; Laitem, Leopold, Orp Le Grand, BE

(54) Wasch- und Weichmachungsmittelzusammensetzung

Die Weichmachungswirkung eines wasserunlöslichen kationischen Textilweichmachers wie Dimethyldistearylammoniumchlorid in einer ein nichtionisches Tensid aufweisenden Waschmittelzusammensetzung wird verbessert, indem man die Textilsubstantivität des kationischen Textilweichmachers verbessert durch Anwendung eines polyfunktionalen Zusatzstoffes wie einer diquaternären Ammoniumverbindung, z. B. N-Talgpentamethylpropandiammoniumdichlorid. Die Weichmacher-Waschmittelzusammensetzungen gewährleisten eine verbesserte Weichmachung und Reinigung bei höheren Waschtemperaturen, nämlich von 60 bis 100°C. Amphotere Tenside können eingebaut werden, um den Trübungspunkt der Zusammensetzung auf über Waschwassertemperatur zu erhöhen.

DE 3531756 A

- (c) etwa 0,5 bis 10 Gewichtsteilen eines die Substantivität gegenüber Textilien verbessernden polyfunktionalen Zusatzstoffes der Gruppe aus
 - (i) diquaternären Ammoniumverbindungen,
 - (ii) Polymeren von Dimethyldiallylammoniumchlorid,
 - (iii) kationischem Guargummi und
 - (iv) Poly(methylvinylether/Maleinsäure);
 und
 - (v) Diimidazoliniumverbindungen;
- (d) bis zu 10 Gewichtsteilen eines amphoteren Tensids:

nichtionische das Voraussetzung, daß der unter Tensid (a) allein oder die Kombination von nicht-(d) Tensid amphoterem (a) und Tensid ionischem zum Zusammensetzung ergibt, die bei Zugabe eine von Konzentration einer in Waschwasser einen Trübungspunkt oberhalb der erhöhten Temperatur des Waschwassers gewährleistet.

- Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie auf Gewichtsbasis
 - (a) etwa 1 bis 15 % nichtionisches Tensid
 - (b) etwa 2 bis 20% der wasserunlöslichen kationischen quaternären Ammoniumverbindung als Textilweichmachungsmittel,
 - (c) etwa 0,5 bis 10% des polyfunktionalen Zusatzstoffes, wobei die Menge von (b) plus (c)
 in dem Bereich von etwa 5 bis 22% und das
 Verhältnis von (b) zu (c) in dem Bereich von
 etwa 10:1 bis etwa 1:3 liegt,
 - (d) 0 bis etwa 10% amphoteres Tensid,
 - (e) etwa 25 bis 80% mindestens eines Builders,

$$x^{-} \cdot R_{4} - N^{+} - R_{1} - N^{+} - R_{3} \cdot X^{-}$$
 R_{2}
 R_{2}

worin R₁ eine zweiwertige gegebenenfalls einen Hydroxylsubstituenten aufweisende Alkylgruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeutet; jede der R₂-Gruppen gleich oder verschieden sein kann und niederes, gegebenenfalls einen Hydroxylsubstituenten aufweisendes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeutet;

R₃ eine geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte aliphatische, gegebenenfalls durch Sauerstoff oder eine -CONH-Grppe unterbrochene Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis etwa 22 Kohlenstoffatomen ist;

R₄ einen Rest der Gruppe aus gegebenenfalls durch ein Sauerstoffatom oder die -CONH-Gruppe unterbrochenen aliphatischen Kohlenwasserstoff-resten mit insgesamt etwa 8 bis etwa 22 Kohlenstoffatomen, Alkylarylresten mit etwa 8 bis 16 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, und Arylbedeutet;

X ein salzbildendes Anion ist;
und Polymeren von Dimethyldiallylammoniumchlorid;

(d) 0,1 bis 10 Gew.% eines amphoteren Tensids; wobei die Menge an amphoterem Tensid ausreicht, ist, worin R_1 , R_2 , R_5 und R_6 jeweils unabhängig voneinander langkettige aliphatische C_{16} bis C_{22} -Reste sind, R_3 , R_4 und R_7 jeweils unabhängig voneinander niedere Alkylreste bedeuten; oder R_6 die Gruppe $-R_9$ NHCR $_8$ sein kann, worin R_8 ein langkettiger

aliphatischer Rest mit 16 bis 22 Kohlenstoffatomen ist, R_9 für einen zweiwertigen Alkylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen steht und X ein salzbildendes Anion bedeutet; und daß das Gewichtsverhältnis von nichtionischem Tensid zu kationischer Verbindung in dem Bereich von 1:10 bis 5:1 ist.

6. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das nichtionische Tensid (a) mindestens
eine Verbindung der Gruppe von Verbindungen der
folgenden Formeln

$$RO(CH_2CH_2)_nH$$
 (I)

worin R ein primärer oder sekundärer Alkylrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen ist und n einen Durchschnittswert von 3 bis 30 hat; und

$$R^1 - O - (CH_2CH_2O)_m H$$
 (II)

worin R¹ eine primäre oder sekundäre Alkylkette mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen bedeutet, und m für einen Durchschnittswert von etwa 3 bis 30 steht, ist.

(1) Betaintensiden der Formel

(2) Betaintensiden mit Alkylbrücke der Formel

(3) Imidazolintensiden der Formel

(4) Alkyliminopropionattensiden der Formel

(5) Alkyliminodipropionattensiden der Formel

$$R_1-N$$
 CH_2CH_2COOH CH_2CH_2COOH

- 11. Verwendung der Zusammensetzung nach Anspruch 1 zum Reinigen und Weichmachen von Textilien in einem wäßrigen Waschmedium bei einer Temperatur von mindestens etwa 60° C.
- 12. Verwendung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur des Waschwassers etwa 100°C ist und daß das nichtionische Tensid ein mit etwa 25 bis 30 Molen Ethylenoxid kondensiertes C₈-C₉-Alkylphenol ist.
- 13. Waschmittelzusammensetzung zum Waschen und Weichmachen von Textilien in Waschwasser bei einer erhöhten Temperatur in dem Bereich von 60 bis 100°C,
 gekennzeichnet durch einen Gehalt an
 - (a) 0,1 bis 20% mindestens eines wasserlöslichen nichtionischen Tensids der Formel I oder II

$$RO(CH_2CH_2O)_n^H$$
 (11)

worin R eine primäre oder sekundäre Alkylkette mit etwa 8 bis 22 Kohlenstoffatomen bedeutet, R¹ eine primäre oder sekundäre Alkylkette mit etwa 7 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, und n und m jeweils als Durchschnitt eine Zahl von 3 bis 30 darstellen;

(b) 2 bis 20% mindestens einer wasserunlöslichen kationischen quaternären Ammoniumverbindung der Formeln III oder IV worin R₈ eine geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe mit etwa 12 bis etwa 22 Kohlenstoffatomen ist;

R₉ eine zweiwertige Alkylgruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeutet;

jede der Gruppen R₁₀, R₁₁ und R₁₂ gleich oder verschieden ist und niederes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten und X ein salzbildendes Anion ist;

und Polymeren von Dimethyldiallylammoniumchlorid;

- (d) mindestens eines amphoteren Tensids in einer Menge von 0,1 bis 10% zur Einstellung des Trübungspunktes der Zusammensetzung auf über die erhöhte Temperatur und
- (e) Buildern, Hilfsstoffen, inerten Substanzen und Wasser als Rest.

Zur Lösung dieser Probleme wurde bereits die Verwendung von Textilweichmachungsmitteln vorgeschlagen, die mit üblichen Waschmitteln verträglich sind und daher mit diesen in einer einzigen Packung kombiniert und während des Waschgangs des Waschprogramms verwendet werden können. Beispiele für derartige im Waschgang zuzugegebende stoffweichmachende Zusammensetzungen sind in US-PS 3 351 438, 3 660 286 und 3 703 480 angegeben. Diese im Waschgang zuzusetzenden Textilweichmachungszusammensetzungen enthalten eine kationische quaternäre Ammoniumverbindung als Textilweichmachungsmittel und zusätzliche Bestandteile, welche die weichmachenden Verbindungen mit den üblichen Waschmitteln verträglich machen.

5

10

- Es ist jedoch auch bekannt, daß die entweder als Bestand-15 teil einer Tensid-Weichmachungszusammensetzung oder als Weichmachungsmittel im Waschgang zugesetzten weichmachenden Verbindungen die aufhellende ebenso wie die reinigende Wirkung des Waschmittels beeinträchtigen. Das hat zu Versuchen geführt, diese Beeinträchtigung in weichmachenden 20 Waschmittelzusammensetzungen durch Anwendung von nichtionischen Tensiden, höheren Konzentrationen an Aufhellern, Carboxymethylcellulose, Vergilbung verhindernden Verbindungen, Bläuungsmitteln usw. bis zu einem gewissen Grad auszugleichen. Jedoch wurden nur geringe Verbesserungen bei im Waschgang 25 anzuwendenden weichmachenden Waschmitteln erzielt, bei denen mehrere Tenside verwendet werden, von denen die meisten anionisch sind.
- 30 Es gibt jedoch auch zahlreiche Veröffentlichungen über Waschmittelzusammensetzungen, die kationische Weichmachungsmittel einschließlich quaternären Ammoniumverbindungen als Weichmachungsmittel und nichtionische sowie anionische,

höher, gewährleisten; die Bildung von Komplexen der kationischen Verbindung erfordern; geringer weichmachende,
wasserlösliche, z.B. kationische monohöheralkylquaternäre
Ammoniumverbindungen anwenden; auf flüssige Zusammensetzungen beschränkt sind; usw.

Zwar ist es heutzutage nicht ungewöhnlich, daß Waschmittel und übliche automatische Haushaltwaschmaschinen, besonders in den Vereinigten Staaten, ein wirksames Waschen/Reinigen verschmutzter Textilien unter Verwendung von kaltem oder warmem Waschwasser ermöglichen, vor allem bei empfindlichen Stoffen, wash-wear-Stoffen, Permanentpreßstoffen und dergleichen. Trotzdem wird davon ausgegangen, daß eine wirksamere Reinigung (Schmutzentfernung) höhere Waschtemperaturen benötigt. Ferner werden in Europa und in anderen Ländern die Haushaltswaschmaschinen bei hohen Temperaturen von 60°C oder mehr bis zur Siedetemperatur des Waschwassers betrieben. Auch wenn diese hohen Temperaturen vorteilhaft für die Schmutzentfernung sind, sind sie nicht gleichermaßen vorteilhaft für die Weichmachung.

Die Anmelderin hat nun gefunden, daß die Weichmachung eines Waschmittels auf Basis eines Gemischs aus nichtionischem Tensid und einer weichmachenden kationischen quaternären Ammoniumverbindung signifikant verbessert wird, wenn man eine bestimmte Klasse polyfunktionaler Verbindungen anwendet, welche die Substantivität des wasserunslöslichen kationischen Textilweichmachers gegenüber dem zu behandelnden Stoff steigern und damit die Weichmachungswirkung. Es wurde ferner gefunden, daß die Weichmachungswirkung weiter dadurch verbessert wird, daß man als nichtionisches Tensid allein oder in Kombination mit einem amphoteren Tensid, ein solches mit einem Trübungspunkt verwendet, der mindestens etwa 5°C höher ist als die Waschtemperatur, die zumindest etwa 60°C beträgt. Außerdem wird diese verbesserte Weichma-

Offensichtlich geht die Forderung, bei Waschtemperaturen bei oder unterhalb der Trübungspunkttemperatur zu arbeiten, von der Prämisse aus, daß der Trübungspunkt des Tensidgemischs im Waschwasser der Temperatur entspricht, bei der die Mizellbildung des Tensids in einem solchen Ausmaß erfolgt, daß diese Aggregationen so groß und konzentriert werden, daß sie aus der Lösung austreten und hierdurch die beobachtete Trübung verursachen. Ein weiterer Temperaturanstieg wird zur vollständigen Phasentrennung von Wasser und nichtionischem Tensid führen und im Ergebnis geht die Reinigungswirkung für verschmutzte Textilien und die gesamte Reinigungsfähigkeit verloren.

5

10

Obwohl jedoch in US-PS 4 259 217 angegeben wird, daß die nichtionischen/kationischen Gemische "in Abhängigkeit von 15 der Identität und Konzentration der kationischen Komponen-Technik für Stand der aus dem die kationischen Tenside bekannten Vorteile gewährleisten wie z.B. ... die Weichmachungswirkung von Textilien", besteht nichtsdestoweniger kein Zweifel daran, daß hiermit weder 20 gesagt noch nahegelegt wird, daß die Weichmachungseffekte kationischer Tenside signifikant durch Anwendung bestimmter nichtionischer Tenside verbessert werden können, die per se hohe Trübungspunkttemperaturen besitzen. Gegenüber der Lehre dieser US-Patentschriften, die eine Beziehung zwi-25 schen dem Trübungspunkt des nichtionischen/kationischen Gemischs, der Waschtemperatur und der Reinigungsleistung beschreiben, wurde erfindungsgemäß gefunden, daß es die Beziehung zwischen dem Trübungspunkt des nichtionischen Tensids allein (oder des nichtionischen und amphoteren 30 Tensids sowie im Waschwasser anwesender Elektrolyte) und der Waschtemperatur ist, welche die Weichmachung der wasserunlöslichen kationischen quaternären Ammoniumweichmachungsmittel bewirkt. Im Gegensatz zu der Bedingung gemäß Erfindung, hohe Trübungspunkttemperaturen (z.B. oberhalb 35

Es ist Aufgabe der Erfindung, die weichmachende Wirkung von Waschmitteln zu verbessern, die wasserunlösliche kationische quaternäre Ammoniumverbindungen als Textilweichmacher und nichtionische Tenside enthalten, und dabei die Gesamtreinigungswirkung nicht nur nicht nachteilig zu beeinflußen sondern in manchen Fällen sogar zu verbessern.

Zur Lösung dieser und anderer aus der folgenden Beschreibung ersichtlichen Aufgaben wird ein Waschmittel zum Waschen verschmutzter Textilien in Waschwasser bei einer erhöhten Temperatur von mindestens etwa 60°C bis zur Siedetemperatur von etwa 100°C vorgeschlagen, das, bezogen auf das Gewicht, 1 bis 20 Teile eines wasserlöslichen nichtionischen Tensids, 2 bis 20 Teile einer textilweichmachenden wasserunslöslichen quaternären Ammoniumverbindung und 0,5 bis 10 Teile eines die Substantivität gegenüber Textilien verbessernden polyfunktionalen Zusatzstoffes sowie gegebenenfalls bis zu etwa 10 Teile amphoteres Tensid enthält.

In einer bevorzugten Ausbildungsweise der Erfindung besitzt das nichtionische Tensid eine Trübungspunkttemperatur oberhalb der erhöhten Temperatur des Waschwassers. In einer besonders bevorzugten Ausbildungsweise der Erfindung enthalten die Zusammensetzungen sowohl das nichtionische Tensid mit der hohen Trübungspunkttemperatur als auch ein amphoteres Tensid. In jeder bevorzugten Ausbildungsweise enthält die Waschmittelzusammensetzung mindestens einen zusätzlichen Waschmittelzusatzstoff wie Builder, Verdicker, Substanzen zum Verhindern der Wiederausfällung, Korrosionsinhibitoren, Bleichmittel, Enzyme, Farbstoffe, Bläuungsmittel, optische Aufheller, Duftstoffe und dergleichen.

Gemäß einer bevorzugteren Ausbildungsweise der Erfindung wird eine pulverförmige oder granulierte freifließende Weichmacher enthaltende Waschmittelzusammensetzung zum Reinigen und Weichmachen verschmutzter Textilien in einem wäßrigen Waschmedium bei einer erhöhten Temperatur von etwa 60°C bis etwa 100°C verfügbar gemacht, die, auf Gewichtsbasis, folgende Komponenten enthält:

- (a) etwa 3 bis 15% eines nichtionischen Tensids, das zur Erhöhung des Trübungspunkts desselben auf über die erhöhte Temperatur eine mit genügend Alkylenoxid kondensierte hydrophobe Gruppe aufweist;
- (b) etwa 2 bis 20% einer textilweichmachenden, wasserunlöslichen kationischen quaternären Ammoniumverbindung, die sich durch mindestens zwei langkettige aliphatische Gruppen mit 16 bis 22 Kohlenstoffatome auszeichnet;
- (c) etwa 1 bis 10% eines polyfunktionalen oder polyfunk-tionellen Zusatzstoffes der Gruppe aus diquaternären Ammoniumverbindungen der Formel

20

15

5

10

$$\begin{bmatrix} R_{2} & R_{2} \\ R_{4}-N^{+}-R_{1}-N^{+}-R_{3} \\ R_{2} & R_{2} \end{bmatrix} \cdot 2X^{-}$$

25

30

worin R₁ einen zweiwertigen, gegebenenfalls einen Hydroxylsubstituenten aufweisenden Alkylrest mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellt; jede der R₂-Gruppen, die gleich oder verschieden sein können, niederes, gegebenenfalls einen Hydroxylsubstituenten aufweisendes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeutet;

u.ä. in Berührung zu kommen. Es hat den Anschein, daß die Weichmachungsteilchen wirksam von den Textilfasern eingefangen werden und an diesen durch eine Kombination elektrischer, chemischer und physikalischer Kräfte haften.

5

10

15

20

25

30

Gemäß der Erfindung wird die Substantivität an den behandelten Textilien weiter verbessert und die Weichmachungswirkung des kationischen Textilweichmachers entsprechend erhöht, wenn man zu der Zusammensetzung aus Tensid und Weichmachungsmittel einen polyfunktionalen Zusatzstoff hinzufügt, vorzugsweise eine diquaternäre Verbindung, polyquaternäre Verbindung oder ein kationisches Polymeres. Diese polyfunktionellen Zusatzstoffe können zwar, wie es aus dem oben genannten Stand der Technik bekannt ist, aufgrund ihrer eigenen Affinität gegenüber Textilien selbst die behandelten Stoffe weichmachen, die Art und Weise ihrer Wirkung in dem "Waschgangzusammensetzungen", d.h. den im Waschgang zuzugebenden Waschmitteln-Weichmachungszusammensetzungen gemäß Erfindung, involviert aber offensichtlich nicht in erster Linie eine direkte Weichmachungswirkung, sondern basiert anscheinend primär auf einem oder beiden der folgenden Faktoren: (1) ihrer Fähigkeit, die Dispersion der stoffweichmachenden quaternären Verbindung zu stabilisieren; und (2) ihrer Fähigkeit, den Kontakt zwischen der quaternären Verbindung und dem Stoff zu verbessern. Auf welche Weise auch immer die polyfunktionellen Zusatzstoffe die Verbesserung der Weichheit bewirken, es ist ein Merkmal der Erfindung, daß die Weichheit der im Waschgang behandelten Textilien im wesentlichen aequivalent der von Textilien ist, die mit üblichen, im Spülgang zugegebenen Textilweichmachern behandelt wurden. Darüber hinaus ist es möglich, eine wesentlich verbesserte Reinigung bei Anwendung der bevorzugten Zusammensetzungen der Erfindung zu erreichen.

Kohlenstoffatome bei den Höheralkylphenolen ist. Die Menge an Alkylenoxid variiert beträchtlich in Abhängigkeit von dem hydrophoben Anteil. Als allgemeine Leitlinie und Regel gilt, daß mindestens etwa 15 bis zu etwa 30 Mole Alkylenoxid pro Mol hydrophober Verbindung angewandt werden sollen, um Trübungspunkttemperaturen von mindestens 60°C oder höher zu erzielen.

So können die bevorzugten nichtionischen Tenside durch die 10 Formeln

5

20

$$RO(CH_2CH_2O)_nH$$
 (I)

worin R eine primäre oder sekundäre Alkylkette mit etwa 8 15 bis 22 Kohlenstoffatomen bedeutet und n ein Mittelwert von 15 bis 30, ist; oder

$$R^1 \longrightarrow O - (CH_2CH_2O)_m H$$
 (II)

worin R¹ eine primäre oder sekundäre Alkylkette mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen bedeutet und m ein Mittelwert von 15 bis 30, ist, wiedergegeben werden.

Die bevorzugten Alkohole, aus denen die Verbindungen der Formel I hergestellt werden können, umfassen die Lauryl-, Myristyl-, Cetyl-, Stearyl- und Oleyl-Alkohole sowie Mischungen derselben. Vor allem bevorzugte Bedeutungen von R sind C₁₀ bis C₁₈, wobei die C₁₂ bis C₁₅-Alkyle und Mischungen derselben besonders bevorzugt sind.

Die bevorzugten Bedeutungen für R' sind C_6 bis C_{12} , wobei C_8 und C_9 inklusive Octyl, Isooctyl und Nonyl besonders bevorzugt sind.

Die Menge an nichtionischem Tensid ist im allgemeinen die Mindestmenge, die bei Zugabe zum Waschwasser mit oder ohne amphoterem Tensid eine angemessene Reinigungswirkung gewährleistet. Im allgemeinen ergeben Mengen in dem Bereich von etwa 2 bis etwa 20%, vorzugsweise von etwa 3 bis etwa 10%, und besonders bevorzugt von etwa 4 bis 9%, bezogen auf das Gewicht der Zusammensetzung, eine gute Reinigung.

Der Ausdruck "Trübungspunkt" bedeutet hier die Temperatur, bei der eine Kurve, in welcher die Abhängigkeit der Lichtstreuungsintensität der Zusammensetzung von der Temperatur der Waschlösung dargestellt ist, beginnt, scharf zu ihrem maximalen Wert anzusteigen, wobei die experimentellen Bedingungen wie folgt sind:

15

20

25

30

10

5

Die Lichtstreuungsintensität wird mit einem Photogoniodiffusometer Modell VM-12397 gemessen, das von der Societe Francaise d'instruments de controle et d'analyses, France, hergestellt wird (das Gerät wird im folgenden als SOFICA bezeichnet). Die SOFICA-Zelle für die Probe und deren Deckel werden mit heißem Aceton gewaschen und dann zum Trocknen stehen gelassen. Man stellt das Tensidgemisch her und bringt es mit destilliertem Wasser bei einer Konzentration von 1000 ppm in Lösung. Eine Probe der Lösung von annähernd 15 ml wird mittels einer Spritze mit einem 0,2/u Nukleoporenfilter (nucleopore filter) in die Probenzelle gegeben. Die Spritzennadel geht durch den Probenzellendeckel, damit das Zelleninnere nicht atmosphärischem Staub ausgesetzt wird. Die Probe wird in einem Bad mit variabler Temperatur belassen, und sowohl das Bad als auch die Probe Das Bad wird mit Hilfe der werden konstant gerührt. SOFICA-Heizvorrichtung erwärmt (Erwärmungsgeschwindigkeit 1°C/Minute) und durch Zugabe von Eis gekühlt; die Temperatur der Probe wird durch die Temperatur des Bades bestimmt.

gemäß Erfindung angewandten weichmachenden kationischen Verbindungen wasserunlöslich sind, die Trübungspunkttemperatur der Gesamtformulierung sehr schwer zu messen, weil die Gemische von Natur aus etwas trübe sind. Aus diesem Grund wird der Trübungspunkt des nichtionischen Tensids, mit oder ohne Zusatz von Elektrolyten, in Abwesenheit der kationischen Verbindung bestimmt, was eine genügend genaue Messung des Trübungspunkts der Gesamtzusammensetzung einschließlich kationischer Verbindung ergibt.

Bei Waschtemperaturen von etwa 60 bis 70°C gewährleisten alle oben angegebenen nichtionischen Tenside mit 15 bis 30 Molen Ethylenoxid, insbesondere die der Formeln I und II, sogar mit dem polyfunktionalen Zusatzbestandteil der Zusammensetzung, Trübungspunkte oberhalb der Waschtemperatur.

Jedoch bei höheren Waschtemperaturen von $71^{\circ}\mathrm{C}$ bis $100^{\circ}\mathrm{C}$, besonders $80^{\circ}\mathrm{C}$ bis $100^{\circ}\mathrm{C}$, müssen die stärker ethoxylierten Tenside mit beispielsweise 25 bis 30 Molen Ethylenoxid pro Mol hydrophobem Anteil verwendet werden. Bei diesen höheren Waschtemperaturen sind die am meisten bevorzugten nichtionischen Tenside die $\mathrm{C_{8-9}}$ -Alkylphenole, die mit 25 bis 30 Molen, vorzugsweise mit 28 bis 30 Molen und insbesondere mit etwa 30 Molen Ethylenoxid ethoxyliert sind.

Alternativ und wie in den erwähnten Parallelanmeldungen entsprechend den US Serial Nummern 646 594 und 646 604 eingehender dargestellt, wurde nunmehr auch gefunden, daß der Trübungspunkt jedes nichtionischen Tensids beträchtlich, d.h. um etwa 40°C, im allgemeinen etwa 5 bis 20°C, durch Zugabe eines amphoteren Tensids, beispielsweise einer amphoteren carboxyethylierten Höher-Fettalkyl(z.B. Koko)-imidazolinverbindung, im allgemeinen in einer Menge von 0,5 bis 10%, vorzugsweise 1 bis 4%, besonders bevorzugt etwa 1 bis 3%, bezogen auf das Gewicht der Zusammensetzung, erhöht werden kann.

Als Textilweichmachungsmittel, die im Handel bekannt sind, eignen sich wasserunlösliche quaternäre Ammoniumverbindungen der folgenden Formeln

$$\begin{bmatrix} R_1 \\ R_2 \end{bmatrix} \xrightarrow{R_3} \xrightarrow{R_4} \xrightarrow{x^-} (III)$$

$$\begin{bmatrix} R_5 \\ R_6 \end{bmatrix} \xrightarrow{R_7} \xrightarrow{x^-} (IV)$$

15

20

25

30

35

worin R_1 , R_2 , R_5 und R_6 jeweils, unabhängig voneinander, ein langkettiger aliphatischer Rest mit 16 bis 22 Kohlenstoffatomen sind, R_3 , R_4 und R_7 , unabhängig voneinander, niedere Alkylreste bedeuten, oder R_6 die Gruppe $-R_9$ NHCR $_8$ ist,

wobei R_8 ein langkettiger aliphatischer Rest mit 16 bis 22 Kohlenstoffatomen ist und wobei R_q für eine zweiwertige Alkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen steht und X ein wasserlösliches salzbildendes Anion wie ein Halogenid, z.B. Chlorid, Bromid, Jodid; ein Sulfat, Acetat, Hydroxyd, Methosulfat, Ethosulfat, oder ein ähnlicher anorganischer oder organischer solubilisierender ein- oder zweiwertiger Rest ist. Die Kohlenstoffkette des 16 bis 22, insbesondere 16 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisenden aliphatischen Restes kann geradkettig oder verzweigt, gesättigt oder ungesättigt sein. Die niederen Alkylreste enthalten 1 bis 4 Kohlenstoffatome und können einen Hydroxyrest aufweisen. Vorzugsweise werden die Kohlenstoffketten aus langkettigen Fettsäuren erhalten wie die, die sich von Talg und Sojabohnenöl ableiten. Die Ausdrücke "Disoja" und "Ditalg" usw. beziehen sich hier auf die Ausgangssubstanz, von der Das Gewichtsverhältnis des nichtionischen Tensids zu dem kationischen Weichmacher soll in dem Bereich von etwa 1:10 bis 5:1, vorzugsweise von etwa 1:5 bis 4:1 und besonders bevorzugt von 1,2 bis 3,5:1 sein.

5

10

Zu den zur Erhöhung der Substantivität der textilweichmachenden wasserunlöslichen kationischen quaternären Ammoniumverbindung angewandten polyfunktionalen Zusatzstoffen gehören

- (i) diquaternäre Ammoniumverbindungen,
- (ii) Polymere von Dimethyldiallylammoniumchlorid,
- (iii) kationischer Guargummi,
- (iv) Poly(Methylvinylether/Maleinsäure), und
- 15 (v) Diimidazoliniumverbindungen.

Die diquaternären Ammoniumverbindungen sind besonders bevorzugt und können als Verbindungen der allgemeinen Formel

20

25

35

wiedergegeben werden, worin

 R_1 eine zweiwertige Alkylgruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoff-atomen und gegebenenfalls einem Hydroxylsubstituenten darstellt;

- R₂ gleiche oder verschiedene niedere Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls einen Hydroxylsubstituenten aufweisen, bedeutet;
 - R_3 für einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen steht, der gegebenenfalls durch einen Sauerstoff oder die -CONH-Gruppe unterbrochen ist;

5

10

15

20

worin R₈ einen langkettigen aliphatischen Rest mit 12 bis 22, vorzugsweise 14 bis 20 Kohlenstoffatomen bedeutet, R₉ ein zweiwertiger Alkylrest mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen ist, R₁₀, R₁₁ und R₁₂ jeweils für niederes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen stehen und X ein salzbildendes Anion wie Chlorid, Bromid, Jodid, Sulfat, Methylsulfat, Ethylsulfat, Nitrat usw. ist. Als besonderes Beispiel sei die unter dem Namen Adogen 477 verkaufte Verbindung von Sherex erwähnt, die ein N-Talgpentamethylpropandiammoniumchlorid ist.

Die Polymeren von Dimethyldiallylammoniumdichlorid umfassen sowohl Homopolymere als auch Copolymere. Zu den Comonomeren in den Copolymeren gehören beispielsweise Acrlysäure, Methacrylsäure, Styrol, Vinylacetat, Vinylpropionat, Acrylamid, Methacrylamid und ähnliche copolymerisierbare Monomere. Acrylamid und Methacrylamid sind bevorzugt, Acrylamid ist besonders bevorzugt.

25 Als Beispiel für die Diimidazoliniumverbindungen seien Verbindungen der Formel

$$X^{-}$$
. $H_{2}C$ N^{+}_{R} R^{3} R^{1} R^{-} CH_{2} R^{-} CH_{2} R^{-} R^{-

worin R eine geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte aliphatische Gruppe mit 12 bis 18 Kohlenstoff-atomen (wie Lauryl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Palmityl, Heptadecyl, Stearyl, Talg, Koko, Soja, Oleyl, Linoleyl) ist, R¹ und R² jeweils unabhängig voneinander einen zweiwertigen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen (z.B. Methylen, Ethylen, Propylen, Butylen, 2-Methylbutylen, Pentylen, usw.) bedeuten, und M für Wasserstoff oder ein Alkalimetall (z.B. Natrium, Kalium, Cäsium und Lithium) steht. Beispiele für Verbindungen der Formel V, die im Handel erhältlich sind, umfassen

15
$$C_{11}H_{23}$$
 $C_{11}H_{23}$ C

5

10

20

25

30

das als Miranol CM (flüssig) und Miranol DM (Paste) von Miranol Chemical Co., erhältlich ist; Soromine AL und Soromine AT von der GAF Corporation und die Deriphatverbindungen von General Mills.

Die in den Spalten 3 und 4 in US-PS 4 203 872 angegebenen Verbindungen können ebenfalls verwendet werden. Dazu gehören die folgenden sieben Verbindungsgruppen

(1) Betaintenside der Formel

Ein geeignetes Beispiel ist

(5) Alkyliminodipropionattenside der Formel

(6) Alkyliminodipropionattenside mit Etherbrücke der Formel

 R_1 -OCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂COOH $CH_2CH_2CH_2COOH$

(7) Amphotere Tenside auf Kokoimidazolinbasis der Formel

Ebenfalls angewandt werden können Mischungen der amphoteren Tenside miteinander und mit den oben angegebenen Aminoxid-tensiden.

In den obigen Formeln (1) bis (7) bedeuten R₁ einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Rest mit etwa 7 bis etwa 20, vorzugsweise etwa 8 bis 18, besonders bevorzugt etwa 10 bis 14 Kohlenstoffatomen; R₂ und R₃ jeweils niedriges Alkyl mit C₁ bis C₄-, vorzugsweise Methyl oder Ethyl, vor allem

10

5

15

25

:

Andere Klassen amphoterer Tenside wie die Sarcosine, Taurine, Isethionate und dergleichen können ebenfalls eingesetzt werden.

Obwohl es keine starren Richtlinien zur Wahl von Kombinationen nichtionischer und amphoterer Tenside oder geeigneter Mengen derselben zu Erzielung der notwendigen Trübungspunkttemperatur oberhalb der Waschtemperatur gibt, um die Weichmachungswirkung des kationischen Textilweichmachers zu steigern, genügt es im allgemeinen, das amphotere Tensid mit der oben angegebenen Menge an nichtionischem Tensid in einer Menge von etwa 0,1 bis etwa 10%, vorzugsweise von etwa 0,5 bis 4%, besonders bevorzugt von etwa 1 bis 3%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, anzuwenden. Im allgemeinen liefern Verhältnisse von nichtionischem zu amphoterem Tensid in dem Bereich von etwa 1:5 bis 10:1, vorzugsweise 1:3 bis 6:1, besonders 1:2 bis 4:1 den erwünschten hohen Trübungspunkt und die verbesserte Weichmachungswirkung, insbesondere in Kombination mit der polyfunktionellen Verbindung.

20

15

5

10

Die Waschmittelzusammensetzungen der Erfindung sind vorzugsweise freifließende Pulver oder Granulate, können aber auch in flüssiger Form vorliegen.

Die erfindungsgemäßen Waschmittelzusammensetzungen können ferner, was auch im allgemeinen der Fall ist, wasserlösliche Buildersalze enthalten. Wasserlösliche anorganische alkalische Buildersalze, die mit dem Tensid allein oder in Mischung mit anderen Buildern verwendet werden können, sind Alkalimetallcarbonate, Borate, Phosphate, Polyphosphate, Bicarbonate und Silikate. Ammonium- oder substituierte Ammoniumsalze können ebenfalls verwendet werden. Spezielle

Andere Materialien wie Tone, insbesondere die wasserunlöslichen, können wertvolle Zusätze in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sein, vor allem Bentonit. Dieses Material besteht hauptsächlich aus Montmorillonit, einem hydratisierten Aluminiumsilikat, in dem etwa 1/6 der Aluminiumatome durch Magnesiumatome ersetzt sein kann und mit dem variierende Mengen an Wasserstoff, Natrium, Kalium, Calcium usw. locker kombiniert sein können. In seiner reineren Form (z.B. ohne Kies, Sand, usw.) enthält der für Waschmittel geeignete Bentonit invariabel mindestens 50% so daß seine Kationenaustauschkapazität Montmorillonit, mindestens etwa 50 bis 75 Milligrammequivalent (meq) pro 100 g Bentonit beträgt. Besonders bevorzugte Bentonite sind die Wyoming oder Western US-Bentonite, die als Thixo-jels 1, 2, 3 und 4 von Georgia Kaolin Co. verkauft werden. Diese Bentonite sind als Textilweichmachungsmittel in GB-PS 401 413 und 461 221 beschrieben.

5

10

15

20

25

Beispiele für organische alkalische sequestrierende Buildersalze, die allein mit dem Waschmittel oder zusammen mit anderen organischen und anorganischen Buildern verwendet werden können sind Alkalimetall-, Ammonium- oder substituierte Ammonium-aminopolycarboxylate, z.B. Natrium- und Kaliumethylendiamintetraacetat, Natrium- und Kaliumnitrilotriacetate und Triethanolammonium-N-(2-hydroxyethyl)-nitrilodiacetate. Gemischte Salze dieser Polycarboxylate sind ebenfalls geeignet.

Andere geeignete organische Builder umfassen Carboxymethylsuccinate, Tartronate und Glykolate. Von besonderem Wert
sind die Polyacetalcarboxylate. Die Polyacetalcarboxylate
und ihre Anwendung in Waschmitteln sind in US-PS 4 144 226;
4 315 092 und 4 146 495 beschrieben. Andere Patente über
ähnliche Builder umfassen US-PS 4 141 676; 4 169 934;
4 201 858; 4 204 852; 4 224 420; 4 225 685; 4 226 960;

bleichmittel sind beispielsweise Natrium- und Kaliumperborate und Kaliummonopersulfat. Sauerstoffbleichmittel sind bevorzugt. Bleichmittelstabilisatoren und/oder -Aktivatoren wie beispielsweise Tetraacetylethylendiamin können ebenfalls eingebaut werden.

5

Die Mengenanteile der Komponenten, die in dem bevorzugten Komplettpflegemitteln (total care compositions) anwesend sein können, sind in Gewichtsprozent an Aktivbestandteilen, bezogen auf das Gesamtgewicht des Endprodukts wie 10 folgt: (a) Nichtionisches Tensid - etwa 2 bis etwa 20%, vorzugsweise etwa 3 bis etwa 10%, besonders 4 bis (b) quaternärer Ammoniumtextilweichmacher - etwa 2 bis etwa 20%, vorzugsweise etwa 3 bis etwa 16%, besonders etwa 6 bis 15%; (c) polyfunktionaler Zusatzstoff - etwa 15 0,5 bis 10%, vorzugsweise etwa 3 bis 8%; (d) amphoteres Tensid - 0 bis etwa 10%, vorzugsweise 0,1 bis 5%, besonders 0,5 bis 4% und vor allem etwa 1 bis 3%; (e) Alkalimetallbuildersalze - etwa 25 bis etwa 80%, vorzugsweise etwa 25 bis etwa 70% und besonders bevorzugt etwa 25 20 bis 50%, wobei der Rest Waschmittelzusatzstoffe, Füllstof-Feuchtigkeit ist. Geeignete Bereiche für die Waschmittelzusatzstoffe sind: Enzyme - 0 bis 2%, besonders 0,7 bis 1,3%; Korrosionsinhibitoren - etwa 0 bis etwa 5%, vorzugsweise 0,1 bis 2%; Schaumverhinderungsmit-25 tel und Schaumdrücker - 0 bis 4%, vorzugsweise 0 bis 3%, z.B. 0,1 bis 3%; schmutztragende oder die Wiederausfällung verhindernde Substanzen und die Vergilbung verhindernde Substanzen - 0 bis 4%, vorzugsweise 0,5 bis 3%; färbende Substanzen, Duftstoffe, Aufheller und Bläuungs-30 mittel insgesamt 0 bis etwa 2% und vorzugsweise 0 bis etwa 1%; pH-Modifizierer und pH-Puffer - 0 bis 5%, vorzugsweise 0 bis 2%; Bleichmittel - 0 bis etwa 40% und vorzugsweise 0 bis etwa 25%, beispielsweise 2 bis 20%; Bleichmittelstabilisatoren oder Bleichmittelaktivatoren - 0 35

Kohlenstoffatomen in der höheren, geradkettigen oder verzweigten Alkylgruppe, beispielsweise die Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze von höher-Alkylbenzolsulfonaten, höher-Alkyltoluolsulfonaten, höher-Alkylphenolsulfonaten und höherem Naphthalinsulfonat oder höher-Alkylnaphthalinsulfonat. Ein bevorzugtes Sulfonat ist lineares Alkylbenzolsulfonat mit einem hohen Gehalt an 3-(oder höher)Phenylisomeren und einem entsprechend geringen Gehalt (gut unter 50%) an 2-(oder niedriger)Phenylisomeren, d.h. der Benzolring ist vorzugsweise hauptsächlich an die 3- oder höhere (wie 4, 5, 6 oder 7) Stellung der Alkylgruppe geknüpft und der Gehalt an Isomeren, in denen der Benzolring an die 2- oder 1-Stellung gebunden ist, ist dementsprechend gering. Besonders bevorzugte Substanzen sind in US-PS 3 320 174 angegeben.

5

10

15

20

25

30

35

Weitere geeignete anionische Tenside sind die Olefinsulfonate einschließlich langkettigen Alkensulfonaten, langkettigen Hydroxyalkansulfanaten oder Mischungen von Alkensulfonaten und Hydroxyalkansulfonaten. Die Herstellung dieser Olefinsulfonattenside kann in an sich bekannter Weise erfolgen durch Umsetzung von SO_3 mit langkettigen C_{8-25} -, vorzugsweise C₁₂₋₂₁-Olefinen der Formel RCH=CHR₁, worin R ein höherer Alkylrest mit 6 bis 23 Kohlenstoffatomen und R, ein Alkylrest mit 1 bis 17 Kohlenstoffatomen Wasserstoff ist, wobei ein Gemisch von Sultonen und Alkensulfonsäuren gebildet wird, das dann zur Überführung der Sultone in Sulfonate behandelt wird. Andere Beispiele für Sulfat- oder Sulfonattenside sind Paraffinsulfonate mit etwa 10 bis 20, vorzugsweise etwa 15 bis stoffatomen, z.B. die primären Paraffinsulfonate, die man durch Umsetzung von langkettigen alpha-Olefinen und Bisulfiten erhält und Paraffinsulfonate, bei denen die Sulfonatgruppen längs der Paraffinkette, wie in den 2 503 280; 2 507 088; 3 260 741; 3 372 188

5

10

15

20

25

30

35

In welcher Form auch immer das Waschmittel vorliegt, seine Anwendung im Waschverfahren ist im wesentlichen gleich. Das teilchenförmige Gemisch wird im allgemeinen dem Waschwasser in einer automatischen Waschmaschine so zugegeben, daß die Konzentration desselben im Waschwasser in dem Bereich von 0,05 bis 1,5%, gewöhnlich 0,1 bis 1,2% liegt. Das Waschwasser, dem es zugesetzt wird, besitzt vorzugsweise mittlere oder geringe Härte, z.B. 30 bis 120 ppm Härte als Calciumcarbonat, wobei jedoch sowohl weicheres als auch härteres Wasser mit Erfolg angewandt werden kann. Die Wassertemperatur kann 20 bis 100°C sein, und ist vorzugsweise 60 bis 100°C, wenn die Textilien hohe Temperaturen vertragen, ohne daß die Farben ausgehen oder geschädigt werden. Wenn man bei niederer Temperatur waschen möchte, wird die Temperatur bei 20 bis 40°C gehalten, wobei man gute Reinigung und Weichmachung erzielt, obwohl es sein kann, daß die Textisauber sind wie wenn sie bei höheren lien nicht Temperaturen gewaschen würden. Bei den genannten Waschmittelkonzentrationen ist der pH des Waschwassers im allgemeinen 7 bis 11, vorzugsweise 8 bis 10. Bei derartigen pH-Werten ist das Waschmittel ein wirksames Waschmittel, nicht zu sauer gegenüber dem zu waschenden Material oder der menschlichen Haut und ergibt eine effektive Reinigung und Weichmachung. Das Gewichtsverhältnis von Wäsche: Waschwasser liegt meist bei 1:4 bis 1:30 oder 1:10 bis 1:30.

Die erfindungsgemäßen Waschmittel gewährleisten eine signifikant verbesserte Weichmachung bei Waschtemperaturen von mindestens 60°C im Vergleich beispielsweise mit Formulierungen, die identisch sind mit der Ausnahme, daß das nichtionische Tensid einen Trübungspunkts unter 60°C besitzt wie z.B. ein geradkettiger höherer (C₁₂₋₁₅)-Fettalkohol mit 7 bis 13 Ethylenoxideinheiten. Dieser Effekt konnte aufgrund des Standes der Technik nicht erwartet werden, da die Beziehung zwischen Trübungspunkt des nichtionischen Tensids und Weichmachungswirkung nicht bekannt war.

Beispiel 1

Es wurden die folgenden Zusammensetzungen hergestellt:

| 5 | | C (%) | A (%) | B (%) |
|----|--|-------|-------|-------|
| | Nonylphenol EO 20:1 | | 15,0 | |
| 10 | C ₁₂ -C ₁₅ -Fettalkohol EO 11:1 | 10,0 | | 7,5 |
| | Rexoteric CSF (100% Aktivsubstanz) | | | 2,5 |
| | Natriumtripolyphosphat | 42,0 | 42,0 | 42,0 |
| | Dimethyldistearylammonium- chlorid) (93% Aktivsubstanz) | 6,45 | 6,45 | 6,45 |
| 15 | N-Talgpentamethylpropandi- ammoniumdichlorid (Adogen 477 (50% Aktivsubstanz) | 3,0 | 3,0 | 3,0 |
| | geringe Mengen gemischter Substanzen (z.B. optische Auf- heller, Duftstoff, Feuchtigkeit | | | |
| | usw.) | Rest | Rest | Rest |

Badehandtücher und hart gewordene Baumwollfrotteesachen wurden unter Anwendung von jeweils 100 g der Zusammensetzungen A, B und C in etwa 20 Liter Wasser bei 60°C gewaschen.

20

25

30

Die Weichheit der gewaschenen Textilien wurde durch ein Gremium von 4 Expertern nach kumulativem Waschen bei mehrfachen Wiederholungen bewertet. Jede Zusammensetzung wurde anhand einer von 1 bis 10 reichenden Skala eingestuft, wobei "10" die höchste Einstufung ist und dem Weichheitsgrad entspricht, den man mit einem Weichmacher für den Spülgang (Dimethyldistearylammoniumchlorid) erhält. Auf dieser Skala erhielten die Zusammensetzung A wie die Zusammensetzung B eine Einstufung von 8-10. Die Zusammensetzung C erreichte eine Einstufung von 4-5.

- E war signifikant besser als C
- G war signifikant besser als D
- F war im Trend besser als D
- E war im Trend besser als G
- G war im Trend besser als F
- F war im Trend besser als D

Beispiel 3

10

5

Im folgenden wird eine bevorzugte Formulierung einer builderhaltigen pulverförmigen oder granulierten "Komplettzusammensetzung" (full performance) gemäß Erfindung einschließlich der Bereichsbreiten angegeben:

| 15 | | Bereich % | Besonders bevorzugt % |
|----|--|-----------|--------------------------|
| | C ₁₂ -C ₁₅ -Fettalkohol EO 11.1 | 3-15 | 6,0 |
| | Rexoteric CSF (100% Aktivsubstanz) | 0-3 | 1,5 |
| 20 | Natriumtripolyphosphat | 25-50 | 42,0 |
| | Natriumsilikat (1:2) (40% Aktivsubstanz) | 0-5 | 3,0 |
| | Ethylendiamintetraessigsäure | 0-1 | 0,45 |
| 25 | Natriumperboratmonohydrat (NaBO ₃ • H ₂ O) | 0-15 | 13,0 |
| | Perborataktivator (TAED) | 0-7 | 2,8 |
| | Natriumcarboxymethylcellulose | 0-4 | 2,6 |
| | optische Aufheller (Tinopal) | 0,2-0,5 | 0,33 |
| | Enzym (Alcalase 2T, von NOVA) | 0,7-1,3 | 1,0 |
| | Dimethyldistearylammoniumdichlorid | 5-15 | 8,6 |
| 30 | N-Talgpentamethylpropandiammonium- chlorid ¹ | 1-5 | 3,4 |
| | inerter Träger und die Fließfähigkeit fördernde Substanz | 0-5 | 3,0 |
| | Parfum | 0-1 | 0,4 |
| | Wasser | Rest | Rest |
| | | | |



German OLS 35 31 756

Application filed: 3.9.85 OLS published 13.3.86 Priority 4.9.84 US 647 079 Colgate-Palmolive

Laundering and softening composition

The softening action of a water-insoluble cationic fabric softener such as dimethyldistearyl ammonium chloride in a laundry detergent composition containing a nonionic surfactant is improved by improving the fabric substantivity of the cationic softener by using a polyfunctional additive such as a diquaternary ammonium compound, for example N-tallow pentamethylpropanediammonium dichloride. The softener/laundry detergent compositions provide an improved softening and cleaning performance at elevated washing temperatures, that is to say at 60 to 100 °C. Amphoteric surfactants can be incorporated in order to raise the cloud point of the composition to a temperature above the temperature of the wash-water.

Claims

- 1. A laundering and softening composition adapted for washing and softening fabrics during the wash cycle of a laundering program at a high wash-water temperature of from at least 60 °C to the boiling point thereof, characterised by a content of
- (a) from 1 to about 20 parts by weight of a nonionic surfactant;
- (b) from about 2 to 20 parts by weight of a fabric softening water-insoluble cationic quaternary ammonium compound;
- (c) from about 0.5 to 10 parts by weight of a fabric-substantivity improving polyfunctional additive in the group comprising
 - (i) diquaternary ammonium compounds
 - (ii) polymers of dimethyldiallylammonium chloride
 - (iii) cationic guar gum
 - (iv) poly(methylvinyl ether / maleic acid); and
 - (v) diimidazolinium compounds;
- (d) up to 10 parts by weight of an amphoteric surfactant;

with the proviso that the nonionic surfactant (a) alone or the combination of nonionic surfactant (a) and amphoteric surfactant (d) furnishes a composition which on addition to the wash water in a concentration of 1% by weight has a cloud point above the elevated temperature of the wash-water.

- 2. A composition according to Claim 1 characterised in that it contains, by weight,
- (a) from about 1 to 15% of nonionic surfactant
- (b) from about 2 to 20% of the water-insoluble cationic quaternary ammonium compound as a fabric softener
- (c) from about 0.5 to 10% of the polyfunctional additive, the quantity of (b) plus (c) lying in the range from about 5 to 22% and the ratio of (b) to (c) lying in the range from about 10:1 to about 1:3,
- (d) from 0 to about 10% of amphoteric surfactant
- (e) from about 25 to 80% of at least one builder
- (f) from 0 to about 40% of a bleach
- (g) from 0 to about 7% of a bleach activator
- (h) from 0 to about 4% each of soil-suspending substances, anti-redeposition substances and thickeners
- (i) from 0 to about 5% of anti-corrosion substances
- (j) from 0 to about 1% of organic chelating substances
- (k) from 0 to about 2% of colouring substances, dyes, pigments, bluing agents, and optical brighteners
- (l) from 0 to about 2% of enzymes
- (m) from 0 to about 0.5% of perfumes
- (n) from 0 to about 10% of pH-modifiers and buffers
- (o) from 0 to about 50% of inert fillers, flow-promoting substances and carriers and
- (p) from about 2 to about 20% of water.

- 3. A composition according to Claim 1 in the form of a free-flowing powder or granulate with a content, by weight, of
- (a) from about 3 to 15% of a nonionic surfactant with a hydrophobic group condensed with alkylene oxide, and
- (b) from about 2 to 20% of a fabric-softening water-insoluble cationic quaternary ammonium compound

characterised by

at least two long-chain aliphatic groups with from 16 to 22 carbon atoms

(c) from about 1 to 10% of a polyfunctional additive in the group comprising diquaternary ammonium compounds of the formula

$$x^{-} \cdot R_4 - N^{+} - R_1 - N^{+} - R_3 \cdot x^{-}$$
 \dot{R}_2
 \dot{R}_2

wherein R_1 is a divalent optionally hydroxyl-substituted alkyl group with from 2 to 4 carbon atoms; each R_2 group can be the same or different and represents lower optionally hydroxyl-substituted alkyl with from 1 to 4 carbon atoms;

R₃ is a straight-chain or branched, saturated or unsaturated aliphatic hydrocarbon group with from 1 to about 22 carbon atoms and optionally interrupted by oxygen or a -CONH- group; R₄ is a residue chosen from the group comprising aliphatic hydrocarbon residues having a total of from about 8 to about 22 carbon atoms and optionally interrupted by an oxygen atom or a -CONH- group, alkylaryl residues with from about 8 to 16 carbon atoms in the alkyl moiety, and aryl;

X is a salt-forming anion;

and polymers of dimethyldiallylammonium chloride;

- (d) from 0.1 to 10% by weight of an amphoteric surfactant; the amount of amphoteric surfactant being sufficient to raise the cloud point of the nonionic surfactant (a) to a temperature above elevated {washing} temperatures, and
- (e) Builders, assistants, fillers and moisture to balance.

- 4. A composition according to Claim 3 characterised in that (e) comprises from about 25 to 50% of builder, from 0 to 5% of corrosion inhibitor, from 0 to 1% of organic chelating agent, from 0 to 40% oxygen bleach, from 0 to 7% bleach activator, from 0 to 4% thickener and anti-redeposition agent, from 0.2 to 0.5% optical brightener, from 0.7 to 1.3% enzyme, from 0 to 0.5% perfume, and up to about 20% moisture to balance.
- 5. A composition according to Claim 1 characterised in that the fabric-softening water-insoluble cationic quaternary ammonium compound is selected from the group of compounds of formulae

$$\begin{bmatrix} R_1 \\ R_2 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} R_3 \\ R_4 \end{bmatrix}^+ \quad x^- \tag{III}$$

and

$$\begin{bmatrix} R^5 & - & N \\ & & \\$$

wherein R_1 , R_2 , R_5 and R_6 each independently of one another are long-chain aliphatic C_{16} - C_{22} residues, R_3 , R_4 and R_7 each independently of one another are lower alkyl groups; or R_6 can be the $-R_9NHCR_8$ group

where R₈ is a long chain aliphatic residue with from 16 to 22 carbon atoms, R₉ is a divalent alkyl group with from 1 to 3 carbon atoms and X is a a salt-forming anion; and in that the weight ratio of nonionic surfactant to cationic compound is in the range from 1:10 to 5:1.

6. A composition according to Claim 1 characterised in that the nonionic surfactant (a) is at least one compound selected from the group comprising compounds of general formulae

wherein R is a primary or secondary alkyl residue with from 8 to 22 carbon atoms and n has an average value of from 3 to 30; and

$$R^{1} = 0 + 0 - (CH_{2}CH_{2}O)_{m}H$$
 (II)

wherein R¹ is a primary or secondary alkyl chain with from 7 to 12 carbon atoms and m has an average value of from about 3 to 30.

- 7. A composition according to Claim 6, characterised in that R is an alkyl with from 12 to 15 carbon atoms, R¹ is an alkyl with from 8 to 9 carbon atoms and m and n each have an average value of from about 15 to 30.
- 8. A composition according to Claim 1 characterised in that the cationic compound (b) is dimethyldistearylammonium chloride.
- 9. A composition according to Claim 1 characterised in that it also contains at least one additive from the group of inorganic and organic builder salts, soil-suspending substances, anti-redeposition substances, fatty amides, suds suppressors, suds inhibitors, optical brighteners, dyes, pigments, bluing agents, anti-yellowing substances, enzymes, corrosion inhibitors, pH modifiers, pH buffers, bactericides, fungicides, protective agents, bleaches, bleach stabilisers, bleach activators, perfumes and water.
- 10. A composition according to Claim 1 characterised in that it contains at least 0.1 parts of the amphoteric surfactant (d) and that the amphoteric surfactant is chosen from the group comprising

(1) Betaine surfactants of formula

(2) Betaine surfactants with an alkyl bridge of formula:

(3) : Imidazoline surfactants of formula

(4) Alkyliminopropionate surfactants of formula

$$R_1$$
-H-CH₂CH₂COOH

(5) Alkyliminodipropionate surfactants of formula

(b) Alkyliminodipropionate surfactants with an ether bridge of formula

Cocoimidazoline-based amphoteric surfactants of formula

Amphoteric surfactants based on carboxyethylated higher fatty (8) alkyl imidazoline, of formula

and mixtures thereof, wherein R1 is an aliphatic residue with from 7 to 20 carbon atoms, R₂ and R₃ each are a lower alkyl group with from 1 to 4 carbon atoms, and R₄ is a divalent alkyl group with from 1 to 4 carbon atoms.

- 11. Use of the composition according to Claim 1 for washing and softening fabrics in an aqueous washing medium at a temperature of at least about 60 °C.
- 12. The use claimed in Claim 11 characterised in that the temperature of the wash-water is about 100 °C and that the nonionic surfactant is a C₈-C₉ alkylphenol condensed with from about 25 to 30 moles of ethylene oxide.
- 13. A laundry composition for washing and softening fabrics in the wash-water at an elevated temperature in the range from 60 to 100 °C characterised by a content of
- (a) from 0.1 to 20% of at least one water-soluble nonionic surfactant of formula I or II

$$RO(CH_2CH_2O)_nH$$
 (I)

$$R0(CH_2CH_2O)_nH$$
 (II)

wherein R is a primary or secondary alkyl chain with from about 8 to 22 carbon atoms, R¹ is a primary or secondary alkyl chain with from about 7 to 12 carbon atoms and n and m are averages and have a value from 3 to 30;

(b) from 2 to 20% of at least one water-insoluble cationic quaternary ammonium compound of formula III or IV

$$\begin{bmatrix} R_1 & N & R_3 \\ R_2 & N & R_4 \end{bmatrix}^+ x^-$$

$$\begin{bmatrix} R_5 & N \\ R_6 & R_7 \end{bmatrix}^+ x^-$$
(IV)

wherein R_1 , R_2 , R_5 and R_6 each independently of one another are long-chain aliphatic C_{6-22} residues, R_3 , R_4 and R_7 each independently of one another are lower alkyl groups, or R_6 can be the R_9NHCR_8 group

where R_8 is a long-chain aliphatic group with from 16 to 22 carbon atoms and R_9 is a divalent alkyl group with from 1 to 3 carbon atoms, and X is a salt-forming anion;

(c) from about 0.5 to 10% of a polyfunctional additive selected from the group of diquaternary ammonium compounds of formula

wherein R_8 is a straight-chain or branched, saturated or unsaturated aliphatic hydrocarbon group with from about 12 to about 22 carbon atoms;

R₉ is a divalent alkyl group with from 2 to 4 carbon atoms;

0

each of groups R_{10} , R_{11} and R_{12} are the same or different and represent a lower alkyl with from 1 to 4 carbon atoms and X is a salt-forming anion; and polymers of dimethyldiallylammonium chloride;

(d) at least one amphoteric surfactant in an amount of from 0.1 to 10% to adjust the cloud point of the composition to a temperature above the elevated {wash} temperature, and (e) Builders, assistants, inert substances, and water to balance.

page 24

... It appears that the softener particles are actively captured by the textile fibres and adhere to them through a combination of electrical, chemical and physical forces.

In accordance with the invention, substantivity to treated fabrics is further improved and the softening action of the cationic softener consequently increased by the addition to the composition consisting of surfactant and softener of a polyfunctional additive, preferably a diquaternary compound, polyquaternary compound, or a cationic polymer. Although as known from the aforementioned art, these polyfunctional additives can in themselves soften treated materials because of their own affinity towards textiles, their action in "wash cycle compositions", that is to say the detergent-softener compositions of the invention that are added during the wash cycle, clearly does not mainly involve a direct softening effect, but appears to be based primarily on one or both of the following factors: their ability to stabilise the dispersion of the fabric-softening quaternary compound and (2) their ability to improve contact between the quaternary compound and the fabric. Irrespective of how the polyfunctional additives bring about an improvement in softness, it is a feature of the invention that the softness of textiles treated in the wash cycle is substantially equivalent to that of textiles treated with fabric softener added to the rinse cycle. Additionally, appreciably improved cleaning can be obtained by using the preferred compositions of the invention.